

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09288813 A**

(43) Date of publication of application: **04.11.97**

(51) Int. Cl.

G11B 5/66

(21) Application number: **08100294**

(22) Date of filing: **22.04.96**

(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor:
**MIZUNOYA HIROHIDE
SASAKI KATSUMI
ISHIKAWA JUNKO**

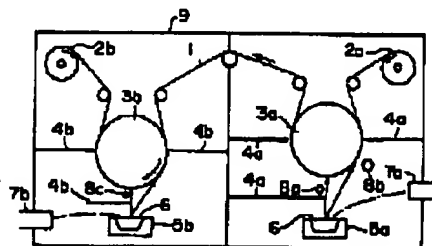
(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve durability by providing a Co-O magnetic film on a supporting body and also a region having the highest oxygen density near the interface between the supporting body and the Co-O magnetic film.

SOLUTION: A supporting body 1 is supplied from a supply roll 2a in a vacuum atmosphere evacuated to about 2×10^{-5} to 2×10^{-6} Torr vacuum degree and subjected on a can roll 3a to oblique vapor deposition of Co-based metal particles from a crucible 5a. The output of electron guns 7a is controlled to about 8 to 20kW. The vaporizing rate of the Co-based metal particles from the crucible 5a is controlled by the output of the electron guns. Thus, a Co-based metal magnetic film is formed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-288813

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 1 1 B 5/66

G 1 1 B 5/66

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平8-100294

(22)出願日

平成8年(1996)4月22日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 水野谷 博英

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社情報科学研究所内

(72)発明者 佐々木 克己

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社情報科学研究所内

(72)発明者 石川 准子

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社情報科学研究所内

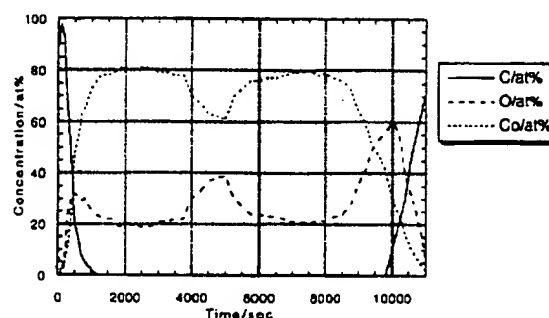
(74)代理人 弁理士 宇高 克己

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】 耐久性に富む磁気記録媒体を提供することである。

【解決手段】 支持体上にC o - O系の磁性膜が設けられてなり、前記支持体とC o - O系磁性膜との界面近傍においてO濃度が最も高い領域がある磁気記録媒体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にC_o-O系の磁性膜が設けられてなり、

前記支持体とC_o-O系磁性膜との界面近傍においてO濃度が最も高い領域があることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 支持体上にC_o-O系の磁性膜が設けられてなり、

前記支持体とC_o-O系磁性膜との界面近傍においてO濃度が55～65at. %の領域があることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項3】 C_o-O系磁性膜の表面近傍においてO濃度が30～40at. %の領域があることを特徴とする請求項1又は請求項2の磁気記録媒体。

【請求項4】 C_o-O系磁性膜の中層部においてO濃度が35～45at. %の領域があることを特徴とする請求項1～請求項3いずれかの磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、C_o-O系磁性膜を有する磁気記録媒体に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】磁気テープ等の磁気記録媒体においては、高密度記録化の要請から、非磁性支持体上に設けられる磁性膜として、バインダ樹脂を用いた塗布型のものではなく、バインダ樹脂を用いない金属薄膜型のものが提案されている。すなわち、無電解メッキ等の湿式メッキ手段、真空蒸着、スパッタリングあるいはイオンプレーティング等の乾式メッキ手段により磁性膜を構成した磁気記録媒体が提案されている。そして、この種の磁気記録媒体は磁性体の充填密度が高いことから、高密度記録に適したものである。この種の金属薄膜型の磁気記録媒体における磁性材料としては、例えばC_o、C_o-Cr合金やC_o-Ni合金などのC_oを主成分としたC_o系金属が用いられている。

【0003】ところで、近年における磁気記録媒体と磁気ヘッドとの間の相対速度は速くなる一方であり、磁性膜の耐久性の要求は厳しくなって来た。この為、磁性膜の表面に設ける保護膜に対する研究が押し進められ、ダイヤモンドライクカーボン膜などの保護膜が提案されている。しかし、磁性膜の剥離に対する要求は高く、更なる改善が求められた。

【0004】従って、本発明の課題は、耐久性に富む磁気記録媒体を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記本発明の課題は、支持体上にC_o-O系の磁性膜が設けられてなり、前記支持体とC_o-O系磁性膜との界面近傍においてO濃度が最も高い領域があることを特徴とする磁気記録媒体によって解決される。又、支持体上にC_o-O系の磁性膜が

設けられてなり、前記支持体とC_o-O系磁性膜との界面近傍においてO濃度が55～65at. %の領域があることを特徴とする磁気記録媒体によって解決される。

【0006】特に、支持体上にC_o-O系の磁性膜が設けられてなり、前記支持体とC_o-O系磁性膜との界面近傍においてO濃度が最も高い領域があり、この領域においてはO濃度が55～65at. %であることを特徴とする磁気記録媒体によって解決される。上記のように構成させておくと、C_o-O系磁性膜（C_oあるいはC_o合金などのC_o系金属粒子の堆積時に、酸素などを供給することによって構成された磁性膜）の支持体に対する結着性が向上し、剥離し難いものとなる。かつ、支持体とC_o-O系磁性膜との界面が明瞭なものとなり、ノイズが低減し、C/Nも向上する。

【0007】又、C_o-O系磁性膜の表面近傍においてO濃度が30～40at. %（特に、32～35at. %）の領域があるものが好ましい。すなわち、C_o-O系磁性膜の表面におけるO濃度が低いよりも高い方が、つまり磁性膜の表面酸化がある程度なされている方が、耐蝕性や耐久性の観点から好ましい。又、C_o-O系磁性膜の中層部においてO濃度が35～45at. %（特に、38～42at. %）の領域があるものが好ましい。これにより、磁気分離が効果的になされ、ノイズが減少し、C/Nが向上する。

【0008】従って、本発明のC_o-O系磁性膜は、そのO濃度分布が略W形状（一番下のピーク点におけるO濃度が最も高い。表面部と中層部とのピーク点におけるO濃度はどちらが高くても良いが、好ましくは中層部のピーク点におけるO濃度が高いのが好ましい。従って、表面部のピーク点におけるO濃度をO₃、中層部のピーク点におけるO濃度をO₂、支持体との界面部のピーク点におけるO濃度をO₁とすると、O₁ > O₂ > O₃であるのが好ましい。）であるものが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の磁気記録媒体は、支持体上にC_o-O系の磁性膜が設けられてなり、前記支持体とC_o-O系磁性膜との界面近傍においてO濃度が最も高い領域がある。又、支持体上にC_o-O系の磁性膜が設けられてなり、前記支持体とC_o-O系磁性膜との界面近傍においてO濃度が55～65at. %の領域がある。特に、支持体上にC_o-O系の磁性膜が設けられてなり、前記支持体とC_o-O系磁性膜との界面近傍においてO濃度が最も高い領域があり、この領域においてはO濃度が55～65at. %（特に、57～61at. %）である。又、C_o-O系磁性膜の表面近傍においてO濃度が30～40at. %（特に、32～35at. %）の領域がある。又、C_o-O系磁性膜の中層部においてO濃度が35～45at. %（特に、38～42at. %）の領域がある。特に、C_o-O系磁性膜のO濃度分布は略W形状であり、表面部のピーク点におけるO

濃度を O_3 、中層部のピーク点における O 濃度を O_2 、支持体との界面部のピーク点における O 濃度を O_1 とすると、 $O_1 > O_2 > O_3$ である。

【0010】尚、支持体と $Co-O$ 系磁性膜との界面近傍とは、 $Co-O$ 系磁性膜の表面より該 $Co-O$ 系磁性膜の厚さの75%の深さの位置から該 $Co-O$ 系磁性膜の厚さの100%の深さまでの部分のことを意味し、 $Co-O$ 系磁性膜の表面近傍とは、 $Co-O$ 系磁性膜の表面（最表面位置）から該 $Co-O$ 系磁性膜の厚さの19%の深さまでの部分のことを意味し、 $Co-O$ 系磁性膜の中層部とは、 $Co-O$ 系磁性膜の表面より該 $Co-O$ 系磁性膜の厚さの20%の深さの位置から該 $Co-O$ 系磁性膜の厚さの74%の深さまでの部分のことを意味する。

【0011】本発明の磁気記録媒体は、支持体上に、例えば斜め蒸着法により磁性膜を成膜して磁気記録媒体を製造する方法であって、斜め蒸着工程を複数回に分けて行い、各斜め蒸着工程における酸素の供給を制御することによって得られる。図1に、本発明で用いる斜め蒸着装置を示す。図1中、1は支持体、2aは支持体1の供給側ロール、2bは支持体1の巻取側ロール、3a、3bはキャンロール、4a、4bは遮蔽板、5a、5bはルツボ、6は Co 系金属、7a、7bは電子銃、8a、8b、8cは酸素ガス供給ノズル、9は真空槽である。尚、本装置においては、斜め蒸着が続けて複数回行われるようにしているが、一つの装置で繰り返して行うようにしても良い。但し、このような場合においても、酸素ガスの供給については注意する。

【0012】すなわち、真空度が $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr程度に排気された真空雰囲気下において、供給側ロール2aから繰り出された支持体1はキャンロール3aの位置にてルツボ5aからの Co 系金属粒子が斜め蒸着する。尚、電子銃7aの出力は8~20kw程度であり、ルツボ5aからの Co 系金属粒子の蒸発速度は電子銃の出力によって制御されている。これにより、 Co 系金属磁性膜が形成される。この斜め蒸着に際して、酸素ガスが酸素ガス供給ノズル8aから斜め上方向けて（最大入射角で Co 系金属粒子が斜め蒸着する方向に向けて）供給され、かつ、酸素ガス供給ノズル8bからキャンロール3aの中心に向けて、特に Co 系金属粒子が斜め蒸着するのが開始する近傍においてキャンロール3aの中心に向けて供給される。酸素ガス供給ノズル8bからの酸素は、活性度が高いように、加熱している。酸素ガス供給ノズル8aからの酸素ガス供給量は50~200 SCCM、酸素ガス供給ノズル8bからの酸素ガス供給量は10~50 SCCMである。つまり、このような手法により、本発明が規定するような磁性膜が得られる。この第一次斜め蒸着工程の後、第一次斜め蒸着工程で形成された支持体1上の $Co-O$ 系磁性膜上にルツボ5bからの Co 系金属粒子が斜め蒸着する。これにより、あた

かも二層状の $Co-O$ 系磁性膜が形成される。この第二次斜め蒸着に際しても、50~150 SCCMの割合で酸素ガスが酸素ガス供給ノズル8cから斜め上方向けて供給される。そして、この第二次斜め蒸着の後、支持体1は巻取側ロール2bに巻き取られる。

【0013】このようにして得られた本発明になる磁気記録媒体を図2に示す。図2中、1は支持体である。この支持体1は非磁性のものである。例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリプロピレン等のオレフィン系の樹脂、セルロース系の樹脂、塩化ビニル系の樹脂といった高分子材料、ガラスやセラミック等の無機系材料、アルミニウム合金などの金属材料が用いられる。支持体1面上には磁性膜の密着性を向上させる為のアンダーコート層が必要に応じて設けられる。すなわち、乾式メッキで構成される磁性膜の密着性を向上させ、さらに磁気記録媒体表面の表面粗さを適度なものとして走行性を改善する為、例えば SiO_2 等の粒子を含有させた厚さが0.01~0.5 μm の塗膜を設けることによってアンダーコート層が構成されている。

【0014】アンダーコート層の上には、図1に示した斜め蒸着装置によって $Co-O$ 系の金属薄膜型の磁性膜11（11a、11b）が500~5000 Å、特に500~2500 Å厚形成される。斜め蒸着の際の最小入射角は30°~80°、望ましくは約45°~70°である。尚、11aは第一次斜め蒸着工程で形成された下層の $Co-O$ 系磁性膜であり、その厚さは800~1500 Åである。そして、 $Co-O$ 系磁性膜11aの下層部は酸素濃度が高い。11bは第二次斜め蒸着工程で形成された上層の $Co-O$ 系磁性膜であり、その厚さは800~1300 Åであり、第一次斜め蒸着工程で形成された $Co-O$ 系磁性膜11aよりは薄い。そして、磁性膜11は上記した特徴を持つ。

【0015】 $Co-O$ 系磁性膜11の上には厚さが10~200 Å程度の保護膜12が設けられている。例えば、ダイヤモンドライクカーボン、グラファイト等のカーボン膜、酸化珪素、炭化珪素などの含珪素膜が設けられる。尚、ダイヤモンドライクカーボンからなる保護膜が好ましい。13は潤滑剤層である。すなわち、炭化水素系の潤滑剤やパーフルオロポリエーテル等のフッ素系潤滑剤、特にフッ素系潤滑剤を含有させた塗料を所定の手段で塗布することにより、約2~50 Å、好ましくは約10~30 Å程度の厚さの潤滑剤層13が設けられる。

【0016】14は、支持体1の他面に設けられたカーボンブラック等を含有させた厚さが0.1~1 μm 程度のバックコート層である。尚、バックコート層14は、例えばAl-Cu合金等の金属を蒸着させて形成したものであっても良い。

【0017】

【実施例1】図1に示す斜め蒸着装置に6 μ m厚のPETフィルム1を装着し、PETフィルム1が3m/minの走行速度で走行させられている。真空槽9は2 \times 10⁻⁶Torrに排気されている。酸化マグネシウム製のルツボ5a、5bにはCoが入っており、出力18kwの電子銃7aと出力15kwの電子銃7bによりCoは蒸発させられ、PETフィルム1にCoが蒸着させられる。

【0018】キャンロール3aは70℃に、キャンロール3bは20℃に保持される。酸素ガス供給ノズル8aからは110SCCMの酸素が、酸素ガス供給ノズル8bからは160℃に加熱した20SCCMの酸素が、酸素ガス供給ノズル8cからは90SCCMの酸素が供給される。第一次斜め蒸着工程における最小入射角は60°、第二次斜め蒸着工程における最小入射角は60°である。

【0019】第一次斜め蒸着工程で成膜された下層のCo-O系磁性膜11aは1200Å、第二次斜め蒸着工程で成膜された上層のCo-O系磁性膜11bは900Åである。Co-O系磁性膜11bの上にはECR-CVDにより100Å厚さのダイヤモンドライクカーボン膜が設けられた。

【0020】又、PETフィルム1の反対側の面にはカーボンブラック等を含有させた厚さが0.5 μ mのバックコート層が設けられた。又、ダイヤモンドライクカーボン膜の表面には潤滑剤が塗布された。上記磁気テープのオージェプロファイル(測定条件:電子銃;加速電圧10kV、エミッション電流10nA、倍率2000倍、エッチング条件;エッチングガスはアルゴン、加速電圧3kV、イオン電流300nA、30秒間毎にエッチング)を図3に示す。このCo-O系磁性膜のオージェプロファイルにおいて、縦軸にC量、Co量、及びO量(C量+Co量+O量=100%。尚、最表面層は潤滑剤成分からのCが、又、支持体との界面側にあつては支持体成分からのCが認められるが、Co-O系磁性膜の領域にあつては基本的にCはないと考える。)を、横軸にスパッタ時間をとると、Co-O系磁性膜上の潤滑剤膜表面のスパッタ開始より500秒の位置、スパッタ開始より5000秒の位置、及びスパッタ開始より10000秒の位置において、O濃度分布にピークが認められる。各ピーク点におけるO濃度、すなわちO₃は32at. %、O₂は39at. %、O₁は60at. %である。これに対応する点でのCo濃度、Co₃は48at. %、Co₂は61at. %、Co₁は30at. %である。

【0021】尚、Co-O系磁性膜と支持体(あるいはダイヤモンドライクカーボン膜)との界面は、オージェプロファイルにおいてCo濃度とC濃度とが等しいポイントを界面と考える。

【0022】

【実施例2】酸素ガス供給ノズル8bから140℃に加熱した25SCCMの酸素が供給された以外は実施例1に準じて行い、図2に示されるタイプの磁気テープを得た。上記磁気テープのオージェプロファイル(測定条件:電子銃;加速電圧10kV、エミッション電流10nA、倍率2000倍、エッチング条件;エッチングガスはアルゴン、加速電圧3kV、イオン電流300nA、30秒間毎にエッチング)を図4に示す。このCo-O系磁性膜のオージェプロファイルにおいて、縦軸にC量、Co量、及びO量(C量+Co量+O量=100%。尚、最表面層は潤滑剤成分からのCが、又、支持体との界面側にあつては支持体成分からのCが認められるが、Co-O系磁性膜の領域にあつては基本的にCはないと考える。)を、横軸にスパッタ時間をとると、Co-O系磁性膜上の潤滑剤膜表面のスパッタ開始より500秒の位置、スパッタ開始より5000秒の位置、及びスパッタ開始より9800秒の位置において、O濃度分布にピークが認められる。各ピーク点におけるO濃度、すなわちO₃は35at. %、O₂は39at. %、O₁は59at. %である。これに対応する点でのCo濃度、Co₃は45at. %、Co₂は61at. %、Co₁は41at. %である。

【0023】

【実施例3】キャンロール3aを75℃に、キャンロール3bを50℃に保持し、酸素ガス供給ノズル8aからは100SCCMの酸素を、酸素ガス供給ノズル8bからは180℃に加熱した15SCCMの酸素を、酸素ガス供給ノズル8cからは80SCCMの酸素を供給した以外は実施例1に準じて行い、図2に示されるタイプの磁気テープを得た。

【0024】上記磁気テープのオージェプロファイル

(測定条件:電子銃;加速電圧10kV、エミッション電流10nA、倍率2000倍、エッチング条件;エッチングガスはアルゴン、加速電圧3kV、イオン電流300nA、30秒間毎にエッチング)を図5に示す。このCo-O系磁性膜のオージェプロファイルにおいて、縦軸にC量、Co量、及びO量(C量+Co量+O量=100%。尚、最表面層は潤滑剤成分からのCが、又、支持体との界面側にあつては支持体成分からのCが認められるが、Co-O系磁性膜の領域にあつては基本的にCはないと考える。)を、横軸にスパッタ時間をとると、Co-O系磁性膜上の潤滑剤膜表面のスパッタ開始より500秒の位置、スパッタ開始より4500秒の位置、及びスパッタ開始より9600秒の位置において、O濃度分布にピークが認められる。各ピーク点におけるO濃度、すなわちO₃は35at. %、O₂は42at. %、O₁は57at. %である。これに対応する点でのCo濃度、Co₃は45at. %、Co₂は58at. %、Co₁は43at. %である。

【0025】

【比較例1】電子銃7aに出力15kwの電子銃を用い、キャンロール3aを20℃に保持し、酸素ガス供給ノズル8bからは酸素を供給せず、そしてCo-O系磁性膜11a、11b共に厚さを900Åとした以外は実施例1に準じて行い、図2に示されるタイプの磁気テープを得た。

【0026】上記磁気テープのオージェプロファイル

(測定条件：電子銃；加速電圧10kV、エミッション電流10nA、倍率2000倍、エッチング条件；エッチングガスはアルゴン、加速電圧3kV、イオン電流300nA、30秒間毎にエッチング)を図6に示す。このCo-O系磁性膜のオージェプロファイルにおいて、縦軸にC量、Co量、及びO量を、横軸にスパッタ時間をとると、Co-O系磁性膜上の潤滑剤膜表面のスパッタ開始より500秒の位置、スパッタ開始より4800秒の位置において、O濃度分布にピークが認められる。各ピーク点におけるO濃度、すなわちO₃は33at. %、O₂は40at. %である。これに対応する点でのCo濃度、Co₃は34at. %、Co₂は60at. %である。

【0027】

【比較例2】電子銃7aに出力17kwの電子銃を用い、電子銃7bに出力16kwの電子銃を用い、キャンロール3aを50℃に保持し、酸素ガス供給ノズル8bからは20℃の酸素を30SCCM供給し、そしてCo-O系磁性膜11aの厚さを1150Å、Co-O系磁性膜11bの厚さを950Åとした以外は実施例1に準じて行い、図2に示されるタイプの磁気テープを得た。

【0028】上記磁気テープのオージェプロファイル

(測定条件：電子銃；加速電圧10kV、エミッション

電流10nA、倍率2000倍、エッチング条件；エッチングガスはアルゴン、加速電圧3kV、イオン電流300nA、30秒間毎にエッチング)を図7に示す。このCo-O系磁性膜のオージェプロファイルにおいて、縦軸にC量、Co量、及びO量を、横軸にスパッタ時間をとると、Co-O系磁性膜上の潤滑剤膜表面のスパッタ開始より500秒の位置、スパッタ開始より4800秒の位置、及びスパッタ開始より9800秒の位置において、O濃度分布にピークが認められる。各ピーク点におけるO濃度、すなわちO₃は35at. %、O₂は40at. %、O₁は34at. %である。これに対応する点でのCo濃度、Co₃は45at. %、Co₂は60at. %、Co₁は52at. %である。

【0029】

【比較例3】市販の磁気テープのオージェプロファイル

(測定条件：電子銃；加速電圧10kV、エミッション電流10nA、倍率2000倍、エッチング条件；エッチングガスはアルゴン、加速電圧3kV、イオン電流300nA、30秒間毎にエッチング)を図8に示す。このCo-O系磁性膜のオージェプロファイルにおいて、縦軸にC量、Co量、及びO量を、横軸にスパッタ時間をとると、スパッタ開始より700秒の位置、スパッタ開始より4650秒の位置において、O濃度分布にピークが認められる。各ピーク点におけるO濃度、すなわちO₃は33at. %、O₂は40at. %である。これに対応する点でのCo濃度、Co₃は57at. %、Co₂は60at. %である。

【0030】

【特性】上記各例の磁気テープについてのC/N、及び磁性膜の耐剥離性(スクラッチテスト)を調べたので、その結果を表-1に示す。

表-1

	C/N (dB)			耐剥離性 (mN)
	1MHz	10MHz	20MHz	
実施例1	+1.2	+1.9	+2.1	24.1
実施例2	+0.8	+1.3	+1.8	23.9
実施例3	+1.5	+2.1	+2.4	24.3
比較例1	+0.3	+0.4	+0.6	17.3
比較例2	-0.6	-1.3	-1.5	18.6
比較例3	0	0	0	16.3

*C/Nは市販品の比較例3を基準(0dB)

【0031】

【発明の効果】耐久性に富み、C/N特性に優れたものが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】磁気記録媒体製造装置の概略図

【図2】磁気記録媒体の概略断面図

【図3】実施例1の磁気テープのオージェプロファイル

【図4】実施例2の磁気テープのオージェプロファイル

【図5】実施例3の磁気テープのオージェプロファイル

【図6】比較例1の磁気テープのオージェプロファイル

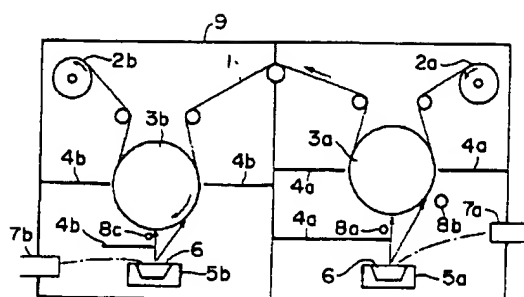
【図7】比較例2の磁気テープのオージェプロファイル

【図8】比較例3の磁気テープのオージェプロファイル

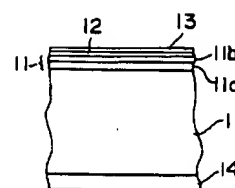
【符号の説明】

- 1 支持体
- 11a 下層のCo-O系磁性膜
- 11b 上層のCo-O系磁性膜
- 12 保護膜
- 13 潤滑剤層

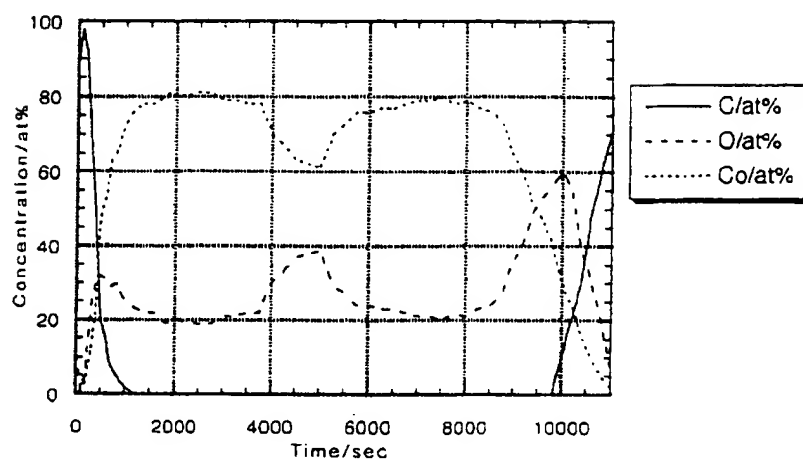
【図1】



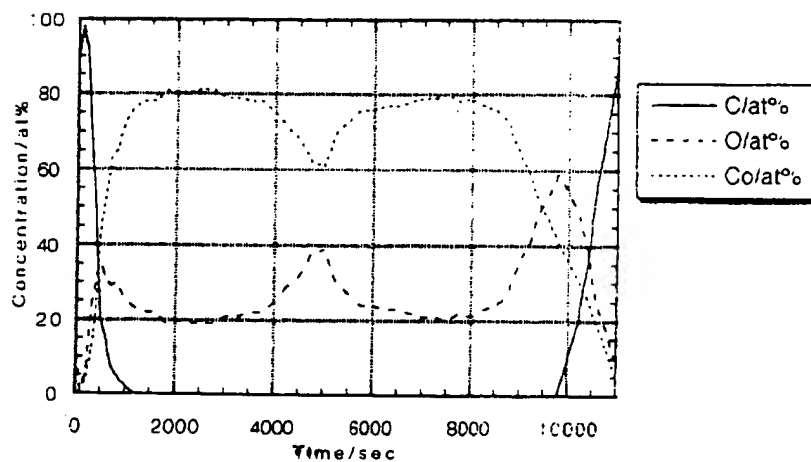
【図2】



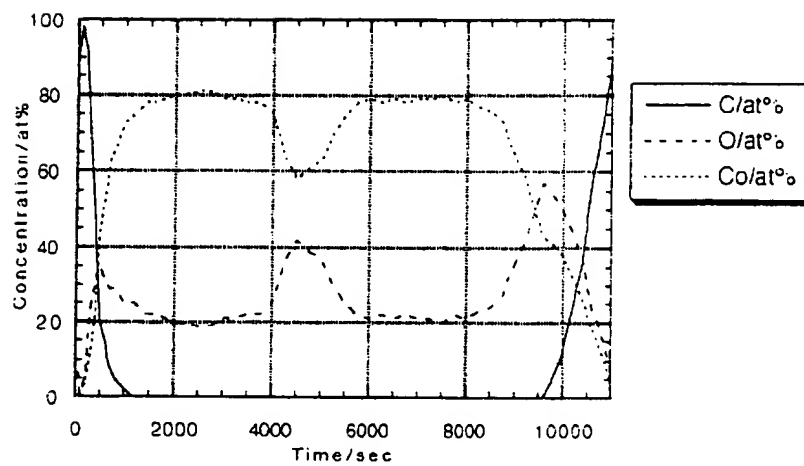
【図3】



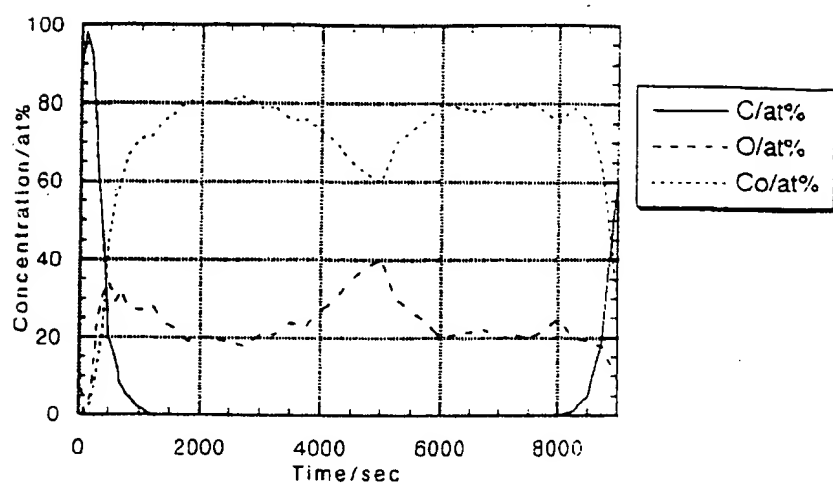
【図4】



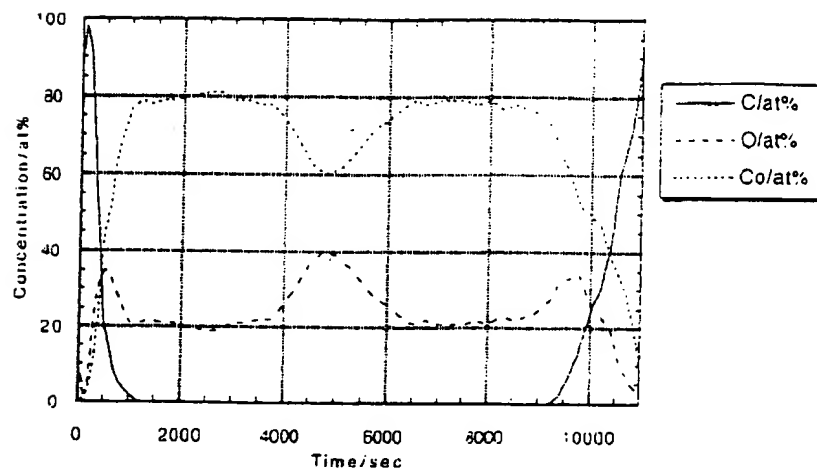
【图 5】



【图 6】



【图 7】



【図 8】

